دراسة التآكل في خطوط النفط الخام يستلزم معطيات حقلية/ مخبرية حالة دراسية لبعض خطوط النفط الخام السورية[1]

المهندسة نورمان عنقا [2] الدكتور المهندس زهير طحان[3]

الملخص

من الصعب جداً أن نعيش دون النفط هذه الأيام على اعتبار أنه يشكل العصب الرئيسي أو العمود الفقري في الاقتصاد العالمي، وقد طرحت الصناعة النفطية العديد من المخاطر المحتملة والمشاكل عندما يضخ النفط في الأنابيب وذلك خلال عملية الإنتاج، والنقل، ومعالجة النفط الخام. وعلى الرغم من أن هذه المشاكل يصار إلى حلها عن طريق العاملين في الصناعة النفطية إلا أن بعضاً منها قد استعصى على الحل وبقي يشكل مسألة معقدة بحاجة للدراسة، من بين هذه المشاكل التآكل في معدن الأنابيب الناقلة للنفط .لقد تناولنا منها أنابيب نقل النفط الخام والتي تقوم بنقل النفط الخام من حقول الإنتاج إلى محطة التكرير، وتم أخذ حالة دراسية من أنابيب النفط السورية والخاصة بنقل النفط الخام السوري أحدها لنقل النفط الخام الخفيف والآخر لنقل النفط الخام الثقيل.

[1] أعد البحث في سياق رسالة الدكتوراه للمهندسة نورمان عنقا الحسين بإشراف الأستاذ الدكتور زهير طحان.

[2] قسم التطبيق الميكانيكي- كلية الهندسة الميكانيكية- جامعة حلب.

[3] أستاذ- قسم التطبيق الميكانيكي- كلية الهندسة الميكانيكية- جامعة حلب.

وملخص العمل هو الآتي:

- **تقييم مشاكل التآكل في أنظمة نقل النفط الخام وتحديد أماكن نشاط مشكلة التآكـل علـى الخط الأنبوبي وذلك باستخدام تقنية smart pigs التي تحدد أماكن التآكل على الخط بدقة عالية من حيث (المسافة، العمق، الطول، والعرض) لحفر التآكل، كما أنهـا تعطينـا اتجـاه التآكل وفي أي موقع من " الأسفل، الأعلى، الجانب" وبدقة متناهية.**
- **تقييم العوامل البيئية المسببة لهذه المشكلة من حيث التأثير الكيميائي للنفط فـي معـدن الأنابيب ، وظروف التشغيل.**
- **تقييم معدلات الإجهاد وإجهاد القص في أنابيب نقل النفط الخام السوري.**
- **القيام بعملية ربط منطقية بين شكل التآكل الحاصل، وشدته، وأسـبابه، وبـين العوامـل والمعطيات الميتالورجية وعوامل التشغيل.**

١- مقدمة:

يعد التآكل في أنابيب النفط الخام من المشاكل البالغة التعقيد فـي الصـناعة النفطيـة بسبب تعدد مكونات النفط الخام وتعقيدها الأمر الذي يجعل من الصـعب أن نحصـي جميع البارامترات التي تسبب التآكل ومن ثم توضيح تأثيراتها مجتمعة.

ليس فقط من خلال الرطوبة الناتجة عن وجود نسبة من المـاء فـي الـنفط الخـام، والأملاح المعززة لحدوث التآكل وإنما وجود أنواع مختلفة من الحموض فـي الـنفط الخام يمكن أن تسبب حدوث مشاكل متفاقمة من التآكل، مما يخلق تحـدياً فـي هـذه الدراسات بأن نتنبأ بالفعالية التآكلية للنفط الخام وتأثيراتها الميتالورجية فـي المعـدن، ومن هنا فإنه لا يمكن استخدام معظم النماذج المستخدمة في هذه الحالة للتنبؤ بالقـدرة الأكالة للنفط الخام مع وجود متغيرات متعددة بدءاً من الجريانات وتأثيرها، وانتهـاء بالتأثير الكيميائي في المعدن.

هناك العديد من البحوث والبرامج الممولة لتقييم التآكل في النفط الخام والتآكل النـاجم عن حمض النفتا (Naphthenic Acid) حال وجوده بكميات كافية في الـنفط الخـام لإحداث التآكل في محطات تكرير النفط [١]. حيث قام بعض العاملين في هذه البحوث بالتركيز على عامل واحد من العوامل الأكالة في النفط الخام مثل حمض النفتا (ومـن ثم دراسة خواصه، آلية التآكل) مع اختلاف ظروف التشـغيل مـن حيـث درجـات الحرارة، والتكثف والتبخر، والضغط، وسرعة الجريان والاضـطرابات، ومحتـوى الحمض والكبريت والذي يؤثر في تآكل الفولاذ،[2]. ومن ثم تأثير الحموض بشكل عام أو ما يدعى إجمالي التأثير الحمضي (TAN(Total Acid Number، [3،4،5]. في حين أن البعض الآخر وجه الاهتمام نحو تأثير النفط الخام في ازدياد نسـبة التآكـل عنـد احتوائه الأمـلاح وذلـك بقيـاس محتـوى الأمـلاح الكلـي مثـل أمـلاح كلـور المغنزيوم"$MgCl_2$" وكلور الكالسيوم " $CaCl_2$ "، [6] وكذلك دراسة تـأثير الأمـلاح العضوية مثل الكلوريدات العضوية التي يمكن أن تتحلل إلى مركبات في المسـخنات

الحرارية مشكلة حمض كلور الماء، مسببة حدوث شواذ في قيمة PH المحلول؛ مما يؤدي إلى تسريع التآكل في الوحدات العلوية لتكرير النفط الخام، [6,7] وقد طرح العديد من الحلول للتغلب على مشاكل التآكل التي تمت دراستها مع الأخذ بالحسبان أحد العوامل الأكالة وإغفال العوامل الأخرى حيث في الوسط النفطي شديد العدائية الحمضي ذو نسبة الكبريت وغاز H2S المرتفعين اتضح تأثير محتوى الكروم والموليبدنيوم في خفض معدلات التآكل "العام"، [8]. وفي دراسات أخرى استنبطت معدلات التآكل مع ازدياد درجات الحرارة ونسبة الكبريت ولعدة أنواع من الفولاذ بنسب مختلفة من الكروم، [9]. بعض الدراسات أجريت في جامعة Ohio state وطورت نماذج تنبؤية لمعدلات التآكل في النفط الخام، Nesic, S ،Hernández, S، وآخرون درسوا الفائدة من استخدام الشبكة العصبونية المصطنعة في الحد من التآكل في العديد من أنواع النفط الخام وذلك كوظيفة لبعض خواصه والتي ربطت في دراسات سابقة لخواص الحماية في النفط الخام، كمثال على ذلك، محتوى النفط من الكبريت والنتروجين، والراتنجات والأسفلت، ومحتوى النفط من الحموضة، ونسب النيكل والفاناديوم ...الخ [10]. وقد أظهرت النتائج أن هذه الشبكة أداة فعالة وأن واقعية النتائج كانت مقاربة إلى حد بعيد لنتائج التجارب والمعطيات المتاحة والمعروفة من خلال تحليل التآكل الناجم عن CO_2 والذي استرعى اهتماماً خاصاً في السنوات الأخيرة. وتطرق بعض من الباحثين إلى تأثير اضطراب الجريان في تسارع التآكل الكبريتي أو حمض النفتا، كما بحثوا في تأثير إجهادات القص الجدارية الناتجة بسبب الجريان والتي تسهم في تشكيل محرض ميكانيكي يدعم إزالة طبقة كبريت الحديد "الطبقة الواقية العادية "المتشكلة على سطح المعدن. حيث أقروا أن إجهادات القص الجدارية في جزء متناسب منها تعود لسرعة الجريان، والجزء الآخر يأخذ بالاعتبار الخواص الفيزيائية لوسط الجريان [11]. وبأن جريان النفط الخام بسرعة عالية أو درجة الحرارة عالية في حدود 360ºC يزيد بشكل كبير من معدلات التآكل في الفولاذ

الكربوني مقرنة مـع الفـولاذ السـبائكي، [12]. Peter K.W. Herh, Bing C, et al درسوا ريولوجي النفط في حالة اللزوجة المنخفضة والتي تمثل حالة السائل النيوتوني عند درجات الحرارة العالية، بينما تعكس الخاصية غير النيوتونية في حالة تبريد النفط إلى درجات حرارة منخفضة نتيجة ترسب المواد الشمعية كجزئية مهمة مـن علـوم الجريانات وتشوه المواد [13]. ومن ثم تأثير هذه الخواص في عملية نقل النفط الخـام والتي تشكل في أحيان كثيرة مشاكل اقتصادية وتقنية معقدة، ولكنهم لم يتناولوا التأثير الصريح لحالة النفط الريولوجية في التآكل.

وعلى الرغم من المحاولات العديدة لخلق إطار عمل متكامل لترجمة مشاكل التآكل في النفط الخام، إلا أن هذه المحاولات بقيت ناقصة في التعبير عن مشاكل التآكل والتنبـؤ بحدوثها ولاسيما في أنظمة نقل النفط مع وجود قشور التآكل والرواسب على السـطح المعدني. وفي محاولة منا لفهم هذه الظروف التي تؤدي إلى هـذه المشـكلة البالغـة التعقيد، أجريت دراسة جزئية على بعض خطوط نقل النفط الخام السوري متنـاولين فيها البارامترات المؤثرة في التآكل من خلال دمج المعطيـات الحقليـة والمعطيـات المخبرية.

٢- المعطيات الحقلية:

o **نظام التفتيش ضمن الخط "monitoring pigs "**

هو من الأنظمة المطبقة لقياس التآكل عن طريق إقحام أداة تعمـل بـالأمواج فـوق صوتية تقوم برصد تضاريس الأنبوب الداخلي بشكل تصويري يوضح مناطق الخلـل من حيث انخفاض ثخانة الأنبوب (التآكل) وبأبعاد دقيقـة. مـع افتـراض أن نظـام" pigging "يعد خياراً مقبولاً. ومن ثم فإن دراسة عملية تستلزم عملاً لمعرفة العمق في جدار الأنبوب وذلك يستدعي دراسة منطقية للوصول إلى المطلوب والذي تـم سـابقاً دراسته من قبل، Cordell، Vanzant،[8]. وذلك لاختيار الأداة المناسبة. وعلى الرغم

من ارتباط أداة الكشف pig مباشرة مع الأنبوب إلا أن هناك اعتبارات أخرى يجب أن تتخذ في تطبيق نظام " pigging " وذلك بالطبع متعلق باعتبارات التشغيل.

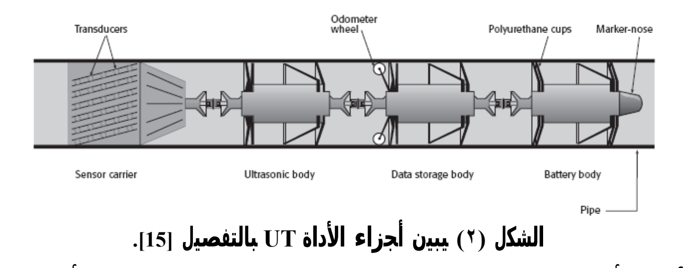
الأدوات الذكية في الكشف عن التآكل " Smart Pigs **" في أنابيب النفط الخام**

وهي عبارة عن أدوات للكشف عن التآكل تتحرك داخل خطوط جريان النفط مدفوعة بجريان السائل نفسه، وقد تسلسلت متطورة من نظام كشف مبدئي لناتج التآكل العادي حتى وصلت حالياً إلى نموذج يستطيع تحديد العيوب الأخرى في الخط والناتجة عـن التصنيع، والشقوق ضمن الخط، وعيوب التغليف أو الطلاء، والتصـدعات والحفـر، والعيوب كلّها عموماً والتي يمكن أن تنتج عن التآكـل فـي الخـط [١٤]. ومازالـت المحاولات جارية في الكشف عن أدوات تستطيع المرور عبر تفرعات الخطـوط أو الانحناءات والتحديد الدقيق لموقع كل مشكلة شرط ألا يتعارض ذلك مـع اسـتمرار جريان السائل في الخطوط ووفقاً لشروط التشغيل المحددة .

والشكل (1) يوضح أحد أشكال" Smart Pigs " وهو مـن النـوع MFL (Magnetic Flux Leakage) ضمن أنبوب الجريان، والشكل الآخر هـو(UT (ultrasonic Test وتصميم هذه الأداة يمكن تفصيله في الشكل (٢) بأنه يتألف من ثلاثة أجزاء محكمـة الإغلاق.



الشكل (1) الأداة الذكية في الكشف عن التآكل وكيفية توضعها داخل الخط [14].



الشكل (٢) يبين أجزاء الأداة UT بالتفصيل [15].

الجزء الأول يتألف من البطارية التي تزود الطاقة، والجزء الثاني يتألف من مخزنات المعطيات، على حين يتألف الجزء الثالث من الحساسات فوق صوتية التـي تسـيطر على عملية بث الإشارات فوق الصوتية واستقبالها وتخزن في وحدات التخزين ليـتم معالجتها لاحقاً عن طريق برامج كمبيوتر ميكروية متعددة ليـتم تفسـيرها وتحديـد المشكلة.

تتوضع الحساسات فوق الصوتية فوق الحساسات الناقلة فـي مـؤخرة الأداة وهـذه الحساسات مقاومة للضغط حتى ٢٠٠bar، وتكون أيضاً مقاومة للتآكل بآن واحد مـع الاعتبار أن كل مواد هذه الأدوات يجب أن تفرغ كهربائياً داخل الأنبوب.

تتجمع المعلومات خلال عملية السبر بشكل رقمي ضمن وحدة التخزين التـي تتكـون عادة من ثلاث مسجلات. ونظراً لأن هذه المعطيات تخزن بشكل مضغوط فإن طـول الخط لا يهم من حيث إمكانية التخزين حيث يمكن أن يزيـد علـى 100Km ويـتم تسجيله في شوط سبر مفرد ويتم تسجيل مواقع هذه المعطيات "التآكل بأبعـاده" مـن خلال عدادين"two odometers".

ويتم تنصيب نظام مبرمج قبل عملية السبر للتحكم بكامل النظام وتمكين الأداة من تلبية مهمة القياس بسهولة، ومبدأ القياس بالحساسات يتم على الشكل الآتي:

تقاس مسافة توضع الحساس عن جدار الأنبوب والتي تحسب مـع الأخـذ بالحسـبان سرعة الصوت في المسافة الفاصلة بين الحساس والجدار كعلاقة مباشرة مع فـروق الزمن المقيسة والشكل (3) يوضح مبدأ قياس الحساسات.

تشير المسافة المحسوبة بين الحساس وجدار الأنبوب إلى التآكل الحاصل كما يـأتي: إذا تزايدت هذه المسافة مع التناقص في جدار الأنبوب فإن حالة من نقـص المعـدن التآكلي الداخلي تسجل.

أما لو بقيت هذه المسافة على حالها على حين تناقص جدار الأنبوب هنا فتسجل حالة من التآكل الخارجي لجدار الأنبوب، وهناك طرائق تتطور باستمرار في هذه الأدوات لمنع التداخل الذي يمكن أن يحدث بسبب الانعكاسات المتعددة خلال زمن متقارب.

الشكل (3) ، مبدأ عمل الحساسات في أداة القياس الذكية [15].

٣- النتائج الحقلية للكشف عن التآكل:

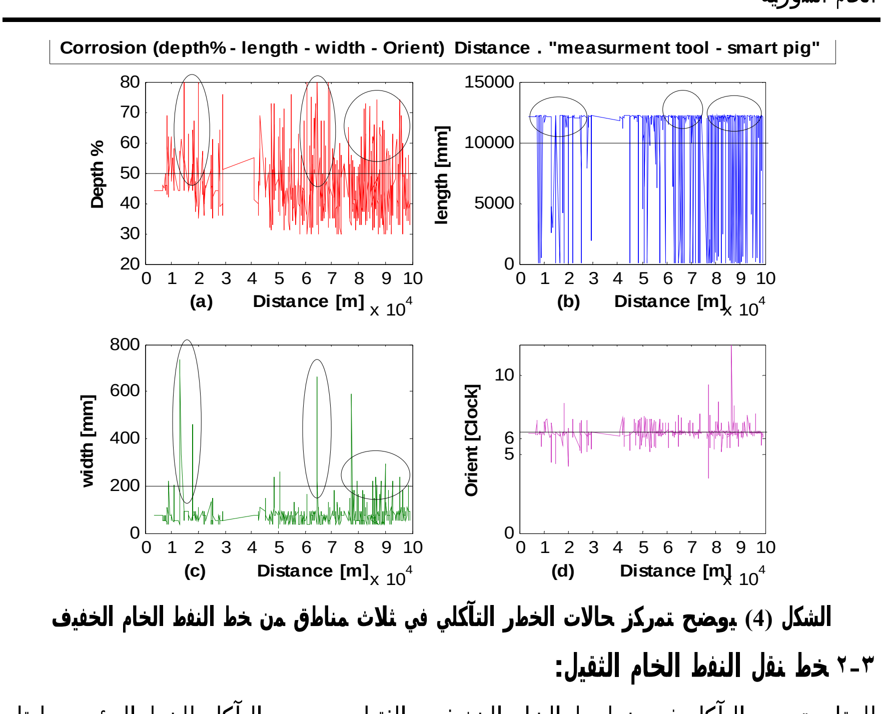
٣-١ خط النفط الخام الخفيف:

هو خط الأنابيب لنقل النفط الخام والممتد من حمص إلى بانياس، ومسافة هذا الخـط (١١٦Km ،٦٩ miles) وهو من الفـولاذ الكربـوني 24" KKx 0.375" Grade X52 ألماني الصنع، وقد تم تنصيب الخط عام ١٩٧٥.

عملية التفتيش عن التآكل: تمت عملية السبر والتفتيش عن التآكل في عام ١٩٩٩، وقد تم الحصول على النتائج كاملة بشكل مجلدات تحتوي الآلاف من القيم الرقمية المتوالية وقد قمنا من خلال هذا البحث بإدخال جميع هذه القيم في برنامج (Matlab) للحصول على مخططات كما في الشكل(٤) والشكل (٥) وبشكل يمكننا من تبيان حالات التآكل الخطرة على الخط المدروس، وهو خط النفط الخام الخفيف ومقارنته من ثَم مع خـط النفط الخام الثقيل من حيث أماكن التآكل وشدته وتوزعه ، وتمت عمليات الاسـتبدال للمناطق الخطرة في ما بين عامي (٢٠٠٥ - ٢٠٠١) من الفولاذ الكربوني 5L X52 .

واستخدمت أداة الفحص بـالأمواج الفـوق صـوتية والمشـار إليهـا بالشـكل (٢) UT(ultrasonic test) في سبر التآكل، وهذه الأداة الذكية يمكن أن تميز بين التآكـل الداخلي والخارجي محددة التغير في الثخانة الإسمية للجدار.

والنتائج المستخلصة من هذه الأداة وفقاً لاختيارنا لمعدلات التآكل التي تتجـاوز ٣٠% من ثخانة الأنبوب تظهر في الشكل (4) بعد إدخالها وفق برنامج (Matlab) مظهـرة تفاصيل التآكل كلّها من حيث الموقع الجغرافي بالنسبة لكل عيب تآكلي مع معطيـات التآكل كلّها من حيث (العمق – الطول – العرض – الاتجاه) في خـط الـنفط الخـام الخفيف (حمص – بانياس)، الأمر الذي يمكن له أن يسهل أعمال الكشف عن التآكل وتحديد الأماكن الأكثر خطورة على الخط وعمل الإصلاحات اللازمة بالاستفادة مـن هذه المخططات التي تعد جزءاً من البحث المنجز، كما يمكن البـاحثين مـن دراسـة أسباب التآكل ونتائجه وربطها بما ينتج أساليب مطورة للتحكم بالتآكـل. ومـن هـذا المخطط نستطيع استنتاج الأماكن الأكثر خطورة على طول الخط مع مراعاة المكـان من حيث الارتفاع/ الانخفاض، وهذه الأماكن الخطرة تحدد من حيث التآكـل الأكثـر عمقاً والأطول والأعرض.



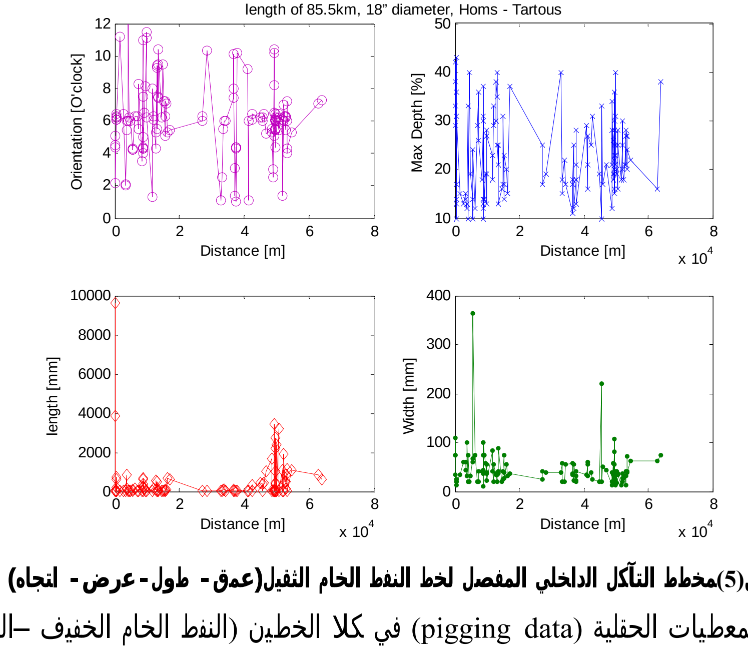
الشكل (4) يوضح تمركز حالات الخطر التآكلي في ثلاث مناطق من خط النفط الخام الخفيف

٣-٢ خط نقل النفط الخام الثقيل:

للمقارنة بين التآكل في خطوط الخام الخفيف والثقيل تم سبر التآكل للخط الرئيسي لنقل النفط الخام الثقيل الذي يمر من كاراتشوك إلى طرطوس بطول إجمالي للخـط 730 Km، ويتألف من مقطعين الأول يمر من محطة تل عدس إلى حمص بطول إجمـالي 559 km وقطر ٢٢ً، على حين أن المقطع الثاني يتكون من خطين متوازيين مع طول 85.5 km للخط القديم وقطر ١٨ً وثخانة لجدار الأنبوب تقدر 7.92mm ويجري هـذا الخط من حمص إلى طرطوس، والتقرير عن حالة الخط وسبر التآكل هو للخط القديم (حمص – طرطوس).

وقد أظهرت نتائج التفتيش على الخط ما يأتي: الطول الكلي للمقطع المـدروس 85.5 km أظهر عدداً من مظاهر التآكل الواضحة على طول الخط تقدر 5494 حالة تآكـل تتوزع على كامل الخط، ١٤٧ منها تمثل حالات التآكل الداخلي وما تبقى فهـو تآكـل خارجي وهنا يتضح أن حالات التآكل الداخلي لا تذكر. والمخطط الآتي يوضح توزع

التآكل الداخلي على طول الخط مع الأعماق ممثلة بنسبة مئوية من ثخانـة الأنبـوب، حيث يظهر المخطط أنه لا توجد حالات لتآكل داخلي بنسبة ٥٠% من ثخانـة الخـط وأكثر، على حين أن معظم حالات التآكل الداخلي هي بنسبة (20-50)% من ثخانـة الأنبوب، وبشكل أكثر تفصيلاً ومن النتائج التي حصلنا عليها من الأداة الذكية لقيـاس التآكل يتوضح توزع التآكل التفصيلي من (عمق - طول – عرض - اتجـاه) وفـق المخطط الآتي:



الشكل(5)مخطط التآكل الداخلي المفصل لخط النفط الخام الثقيل(عمق- طول- عرض- اتجاه)

تحاليل المعطيات الحقلية (pigging data) في كلا الخطين (النفط الخام الخفيف –النفط الخام الثقيل) تبين الآتي:

o مظاهر التآكل في خطوط النفط الخام الخفيف أكثر بكثير منها فـي الـنفط الخـام الثقيل.

o التآكل الداخلي يمثل النسبة الكبرى من التآكل في النفط الخام الخفيف مقارنة مـع التآكل الخارجي، على حين أن التآكل الخارجي يكون أكثر بكثير مقارنة مـع التآكـل الداخلي بالنفط الثقيل.

o هناك بعض حالات التآكل الداخلي الشديد التي تصل إلى أكثر من ٨٠% من نسـبة الثخانة الاسمية للأنبوب في النفط الخام الخفيف لا نجدها في حالة النفط الثقيل. ويحتل التآكل الداخلي بغالبية عظمى المنطقة السفلى من الأنابيب بين الساعة ٥ والساعة ٧ في خطوط النفط الخام الخفيف، على حين لا نجد تموضعاً محدداً للتآكل بالنسبة لخطـوط النفط الخام الثقيل.

o ومن هذه النتائج فالدراسة تمت على الحالة الأكثر خطراً وهي حالة التآكـل فـي النفط الخام الخفيف.

مما سبق نستنتج أن النفط وتركيبه له التأثير الأكبر في حدوث التآكل، حيث إن مـادة الأنابيب هي من الكاربون ستيل المتقارب جداً من حيث التركيب الكيميائي ، **الجـدول** (١) **الخصائص الميكانيكية للفولاذ الكربوني المستخدم في أنابيب النفط الخام**

Mechanical properties of carbon steel pipes

API Spec	form	Tensile strength Ksi	Mpa	Yield strength ksi	Mpa	elongation	Other tests
5L B	W.S	60	٤١٣	٣٥	٢٤١	See 5L	-------
5L X 42	W.S	60	٤١٣	٤٢	٢٨٩	See 5L	-------
5L X 46	W.S	٦٣	٤٣٤	٤٦	٣١٧	See 5L	-------
5L X 52	W.S	٦٦	٤٥٥	٥٢	٣٥٨	See 5L	-------

الجدول (٢) **التركيب الكيميائي للفولاذ الكربوني المستخدم في أنابيب النفط الخام**

ASTM Spec	Pipemaking process	C	Mn	P	S	Si
5L B	Welded	0.26	1.15	0.030	0.030	---
5L X 42	Welded	0.28	1.25	0.030	0.030	---
5L Gr X46, X 52	Welded cold expanded	0.28	1.25	0.030	0.030	---

وخطوط النفط الخام الخفيف تسجل النسبة العظمى من التآكل الأمر الذي يحتم دراسة شاملة للنفط والمعدن وظروف الجريان.

وللربط بين المعطيات الحقلية ومعطيات المخبر أُخذَتْ عينات نفطية للتحليل الكيميائي والريولوجي وعينات معدنية للتحليل الميتالورجي

٤- الدراسة المخبرية:

دراسة العينات المأخوذة من الخط ميتالورجياً: حيث أُخذَت العينات المعدنية من الخط المتآكل وذلك بعد عمليات الاستبدال والإصلاح للخط المتآكل، وقد تمت عمليات الإصلاح وفقاً للمواصفة ANSI/ASME B31.G، [16]. ووفقاً للسبر الحاصل فإن أعماق التآكل القصوى مع سلسلة التآكلات على طول الخط أعطت دلالات على الأماكن التي يجب إجراء الإصلاح فيها، وقد تم ذلك في معظم الأماكن التي تجاوز فيها عمق التآكل ٥٠ % من ثخانة الخط، وسنأخذ إحدى العينات كمثال على المعطيات المخبرية ميتالورجياً، حيث المنهج المعتمد في دراستها هو الأتي" Protocol used ":

- تقطيع العينة الواحدة في الاتجاهين الطولي والعرضي، وفي مواقع الحفر بالتحديد.
- بعد الصقل والتحميض (grinding & etching) للعينات المعدنية أُخذَتْ صورة أو اثنتان للعينات المدروسة في كلا الاتجاهين تشمل كامل العينة ولاسيما مواقع الحفر وذلك باستخدام مسطرة أو مؤشر متري.
- صور لكامل المناطق المقطعة، ومن ثم أُخذَتْ صور مجهرية بتكبير وفق نسب تكبير مختلفة مع التركيز على المناطق داخل الحافات، وفي المنتصف وفي الأسفل مع التركيز على التآكل الكيميائي المفصل الذي يحدث ضمن الحفر.
- سبر مجهري الكتروني للعينة " Scanning Electron Microscopy (SEM) " و" Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)" لمناطق التآكل كلّها.
- "EDS" لمناطق الرواسب بشكل مفصل لتوضيح الاختراق الكيميائي للسطح والحافات.
- تحليل كيميائي مفصل للنفط مع مراعاة الآتي CO_2 .HS^- .$SO4^{2-}$,Cl^- غير المنحلة ومحتوى المياه.

٤-١ العينة النموذج: العينة المعدنية من الخط المتآكل بشكل حفر عميقة تصـل إلـى أكثر من نصف ثخانة خط النفط الخام الخفيف بكلا الاتجاهين مع تقسيمها إلـى سـبع مناطق (١-٧) في مواقع التآكل والحفر، الشكل (6) يوضح العينـة مـن الاتجـاهين العلوي والسفلي مع مناطق التقسيم.



الشكل (6) العينة المعدنية قبل التقطيع وبعده

٤-٢ تطبيق سبر مجهري الكتروني للعينة " SEM " و " EDS " لمناطق التآكل:

نأخذ كلاً من المقطع (٢) والمقطع (٣) من العينة في أماكن القطع (٢,٣) والشـكل (7) يظهر صورة مجهرية للعينة مع تكبير مجهري ٢٠٠X والصورة المجهريـة " SEM micrograph" من سطح منطقة التآكل والسطح المجاور في مقطع عرضي وفقاً للشكل وفي المناطق (A,B,C,D,E).

الشكل (b،٧) الشكل (a،٧)

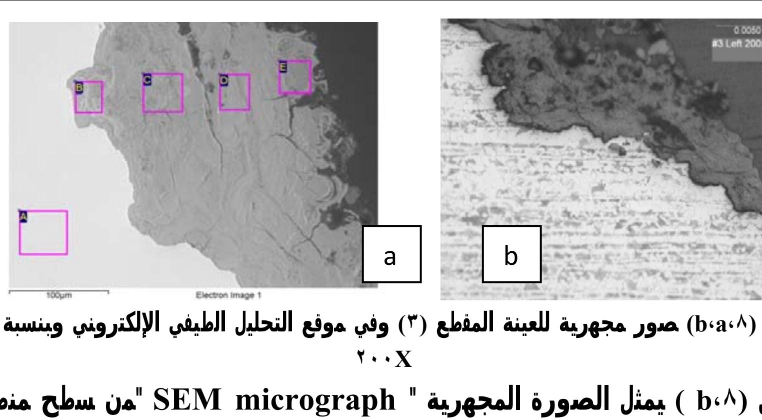
الشكل (b،a،٧) صور مجهرية للعينة المقطع (٢) X٢٠٠ وفي موقع التحليل الطيفي الإلكتروني بينما (b،٧) تمثل الصورة المجهرية " SEM micrograph " مع مناطق توزع الطيف الإلكتروني المجهري

والتحليل الطيفي الإلكتروني المفصل للمناطق المذكورة للعناصر مرفقة في الجـدول (٣)

الجدول (3) التحليل الطيفي الإلكتروني " EDS microanalysis " في مناطق متعددة من المقطع العرضي (٢) من العينة

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe
A	43.99	8.27			0.22				0.62	46.90
B	34.51	46.40		0.11	0.16	0.07	0.11	0.21	0.29	18.16
C	39.29	39.07		0.15	0.14	0.12	0.09	0.08	0.19	20.87
D	38.86	46.10		0.18	0.36	0.11	0.12	0.22	0.12	13.94
E	59.82	31.68	0.14	0.30	0.62	0.12	0.15	0.11	0.05	7.03

وبأخذ المقطع (٣) من العينة يظهر الشكل (b،a،٨) المقطع (٣) الصـورة المجهريـة (a،١٠) للمقطع ٣ بتكبير X ٢٠٠ وهو الموقع نفسه الذي تم فيه التحليل" EDS "



الشكل (٨،b،a) صور مجهرية للعينة المقطع (٣) وفي موقع التحليل الطيفي الإلكتروني وبنسبة تكبير ٢٠٠X

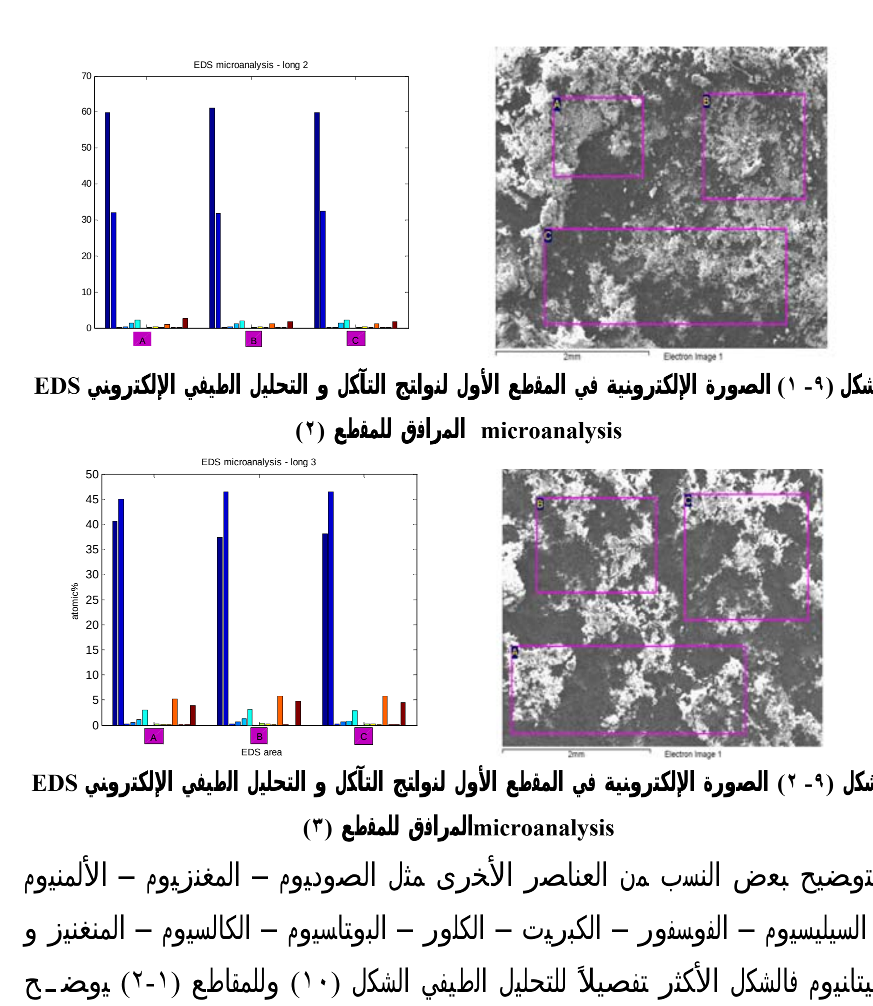
الشكل (٨،b) يمثل الصورة المجهرية " SEM micrograph "من سطح منطقـة التآكل حيث تبدو **منـاطق تـوزع الطيـف الإلكترونـي المجهـري** فـي المنـاطق (A,B,C,D,E)

الجدول (4) يظهر التحليل الطيفي الإلكتروني "EDS microanalysis" في مناطق متعددة من المقطع الطولي (٣) في العينة

Spectrum	C	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe
A	37.71	5.00		0.22				0.84	56.23
B	36.28	39.61		0.13	0.75	0.11	0.37	0.35	22.41
C	35.96	45.46		0.14	0.13	0.12	0.40	0.31	17.48
D	36.43	46.92		0.18	0.07	0.19	0.34	0.27	15.59
E	44.44	42.63	0.17	0.20	0.10	0.17	0.38	0.22	11.68

٣-٤ التحليل الطيفي الإلكتروني "EDS" لنواتج التآكل لمناطق الرواسب :

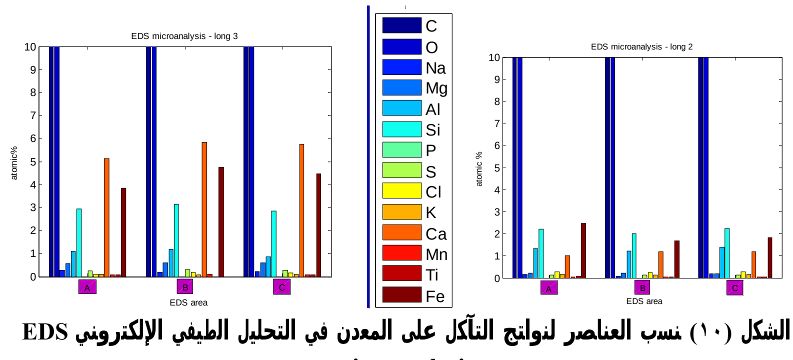
لتوضيح الاختراق الكيميائي للسطح والحافات والتي تظهر نواتج التآكل في المقطعين (٢,٣) ، الشكل (٩-١) والشكل (٩-٢) يظهر الصور الإلكترونية لمنتجات التآكـل مـع التحليل المفصل لنواتج التآكل



الشكل (٩- ١) الصورة الإلكترونية في المقطع الأول لنواتج التآكل و التحليل الطيفي الإلكتروني EDS microanalysis المرافق للمقطع (٢)

الشكل (٩- ٢) الصورة الإلكترونية في المقطع الأول لنواتج التآكل و التحليل الطيفي الإلكتروني EDS microanalysisالمرافق للمقطع (٣)

ولتوضيح بعض النسب من العناصر الأخرى مثل الصوديوم – المغنزيوم – الألمنيوم – السيليسيوم – الفوسفور – الكبريت – الكلور – البوتاسيوم – الكالسيوم – المنغنيز و التيتانيوم فالشكل الأكثر تفصيلاً للتحليل الطيفي الشكل (١٠) وللمقاطع (١-٢) يوضح هذه النسب



الشكل (١٠) نسب العناصر لنواتج التآكل على المعدن في التحليل الطيفي الإلكتروني EDS microanalysis

٤-٤ **التحليل الكيميائي المفصل للنفط الخام السوري** مع مراعاة الآتي: محتوى الـنفط من مركبات Cl^-, SO_4^{-2}. HS^-. CO_2 غير المنحلة ومحتوى المياه تم إجراؤه والنتيجـة مفصلة في الجدول الآتي (٥)

الجدول (٥) التحليل الكيميائي للنفط الخام

Sample Results

Sample ID : 2007-010738-DRPK-001	**Date Sampled:** 08/30/2007
Sample Description : ID: Light Crude	**Date Received:** 08/30/2007
Product : Crude Oil	**Date Analyzed:** 08/30/2007

Method	Test	Results	Units
ASTM D4327	Sulfate	6.0	ppm (mg / kg)
ASTM D4377 (IP 356)	Water Content	0.09	Wt %
ASTM D4929 Method B	Organic Chloride	<1	ppm (µg / g)
UOP 163	H2S	<1.0	ppm (Wt)

ونتيجة التحليل الطيفي للماء في النفط الخام الخفيف تظهر في الشكل (١١) والجـدول المرافق(٥)

الجدول (٦) يبين النسب المئوية للعناصر المكونة للمياه في النفط الخام وزناً ونسبة مئوية ذرية

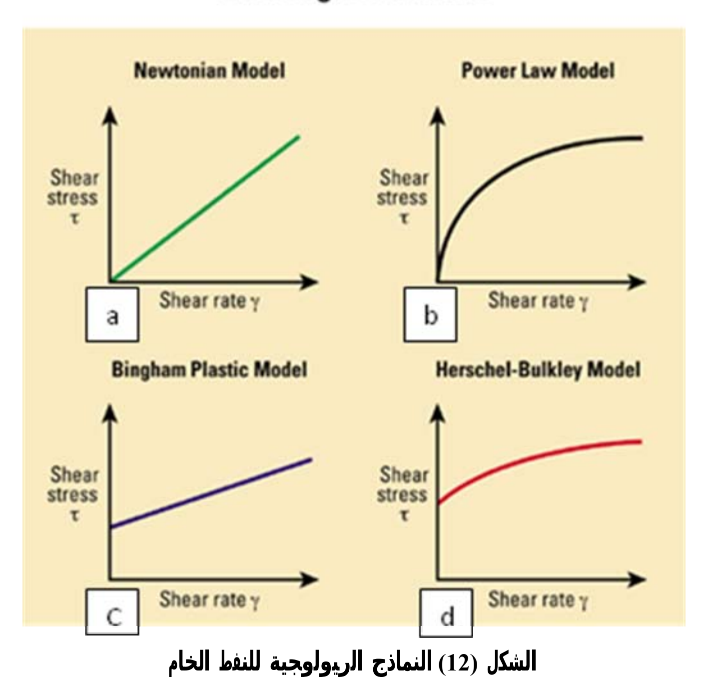
Element	Weight%	Atomic%
C	49.44	56.88
O	49.15	42.45
Na	0.44	0.26
S	0.56	0.24
Cl	0.41	0.16
Totals	100.00	

الشكل (١١) التحليل الطيفي للماء في النفط الخام الخفيف

٥- التحليل الريولوجي النفطي:

ريولوجيا النفط " Crude Oil Rheology "

تبدي السوائل نوعين من السلوك الريولوجي من حيث اللزوجـة ، الأول منهـا هـي السوائل النيوتونية، والثانية هي السوائل غير النيوتونية وذلك اعتماداً على اسـتجابتها للقص، عندما تكون ممانعة السوائل للتغير الثابت في إجهاد القص المطبق تتزايد مـع التزايد في إجهاد القص ومستعيدة المنحنى نفسه عندما ينعكس تغيـر معـدل إجهـاد القص، هذه السوائل تدعى السوائل النيوتونية، ويشكل عندها إجهاد القـص بالنسـبة لمعدل الإجهاد كمية متناسبة كما في الشكل (a،١٢). معظـم السـوائل العكـرة ذات المظهر الطيني هي سوائل غير نيوتونية وتتزايد لزوجتها في حـال تزايـد معـدلات القص وتناسب إجهادات القص بالنسبة لمعدلات الإجهاد يمثل أحد المنحنيات الثلاثـة الشكل (12,,b,c.d)



الشكل (12) النماذج الريولوجية للنفط الخام

ولتقييم تأثير الحالة الريولوجية للنفط في تآكل أنابيب النقل يجب الأخذ بالحسبان: هـل النفط يسلك السلوك النيوتوني أو غير النيوتوني؟

الحالة الأولى: النفط غير نيوتوني لبيان إجهادات القص مقابل معدل الإجهـاد، وهنـا تؤدي دوراً في التأثير كإجهادات مضافة إلى تأثير السائل في جدران الأنابيب الناقلـة [١٦] الأمر الذي يؤثر في تفاقم مشاكل التآكل.

الحالة الثانية: النفط نيوتوني وهنا تتم مراعاة العوامل الآتية:

- موقع التآكل من الأنبوب.
- حالة الجريان.

موقع التآكل من الأنبوب:

- بسيط وموزع على الجدران، وهنا تؤدي العوامل الكيماوية من مكونات النفط الدور الأكبر في عملية التآكل، وتكون عملية السيطرة على التآكل في هـذه الحالـة أبسـط وأسهل من حيث اعتماد التغليف المدعم للمناطق المتضررة.

- الحالة الثانية تركز معظم التآكل في الجزء السفلي من الأنبوب وهـذا النـوع مـن التآكل هو الأكثر خطورة من حيث الشدة التي يصل إليهـا والتـي تسـتلزم عمليـة الاستبدال لأجزاء من الخط ومن ثم عملية الانقطاع في الإنتاج، وهنا تتم مراعاة كمية المياه في النفط الخام وقوة تشكيل مستحلب من المياه والنفط.

تقييم حالة النفط الخام السوري الخفيف:

لتقييم نموذج اللزوجة الخاص بالنفط الخام السوري وفقاً لمواصفات ASTM والخاصة باللزوجة وهل النفط السوري يتبع السلوك النيوتوني أو السلوك غير النيوتوني. وذلك وفق شروط مختلفة من درجات الحرارة تبدأ من درجة الحرارة الأدنى التي يمكن أن يصلها النفط السوري شتاء، وانتهاء بدرجات الحرارة الأعلى التي يمكـن أن يصـلها صيفاً.

جزء مهم من هذا البحث تم فيه بحث تناسب إجهاد القص للنفط الخام السـوري مـع معدلات مختلفة للإجهاد ووفق درجات حرارة متباينة وتأثير هذه الحالة في التآكل في الأنابيب ولاسيما أنه في الأدبيات المنشورة في هذا النطاق لا يوجـد إجمـاع علـى النظريات الخاصة بالتآكل ولم تستطع إثبات تأثير ريولوجيا النفط في التآكل في أنابيب نقله، وبسبب غياب التفسيرات الكافية من هذه الناحية، وبسبب الناحية الاقتصادية كان الاهتمام بهذا البحث لإيجاد أسباب المشكلة ومن ثم إيجاد وسيلة لمعالجة التآكل، ومـن هنا وفي ضوء شرح هذه الرؤية وتأثيرها أجريت دراسة مخبرية على الـنفط الخـام السوري الخفيف المار في خط الأنابيب (موضوع البحث) وتم الحصول على عينـات نفطية نظامية لاختبارها باستخدام جهاز الريومتر الشكل (١٣).



الشكل (١٣) جهاز الريومتر

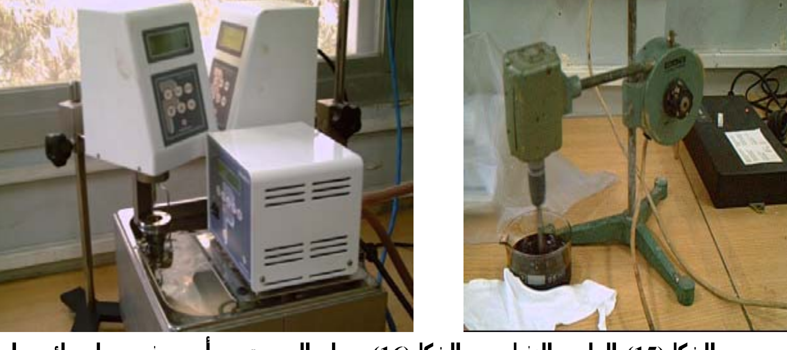
وقد استُخْدم الجزء الدوار ضمن الأسطوانة أو السبيندل ذو الرأس المسطح LCP في حال درجات الحرارة العالية والعادية واللزوجة المنخفضة، على حين استُخْدم السبيندل ذو الرأس المخروطي TR8 في حال اللزوجة العالية في درجات الحرارة المنخفضـة الشكل (14,a,b).



الشكل (14,a) السبيندل الأسطواني **(14,b) السبيندل المخروطي**

الإجراء التجريبي:

تم الحصول على عدد من عينات النفط الخام السوري من أكثر من محطة للتأكد من تماثل النتائج التي يمكن الحصول عليها وفي أكثر من مكان ، فقد تم الحصول على عينات نفطية من محطة T2 وكذلك عينات أخرى من محطة التكرير في حمص ، وقد تم تحريك النفط قبل وضعه في اسطوانة الجهاز باستخدام مازج الشكل (15) ومدة خمسة دقائق ومن ثم تم وضع عينتين نفطيتين باستخدام رأسين لجهاز الريومتر، كما هو مبين بالشكل (16) للتأكد من دقة النتائج.



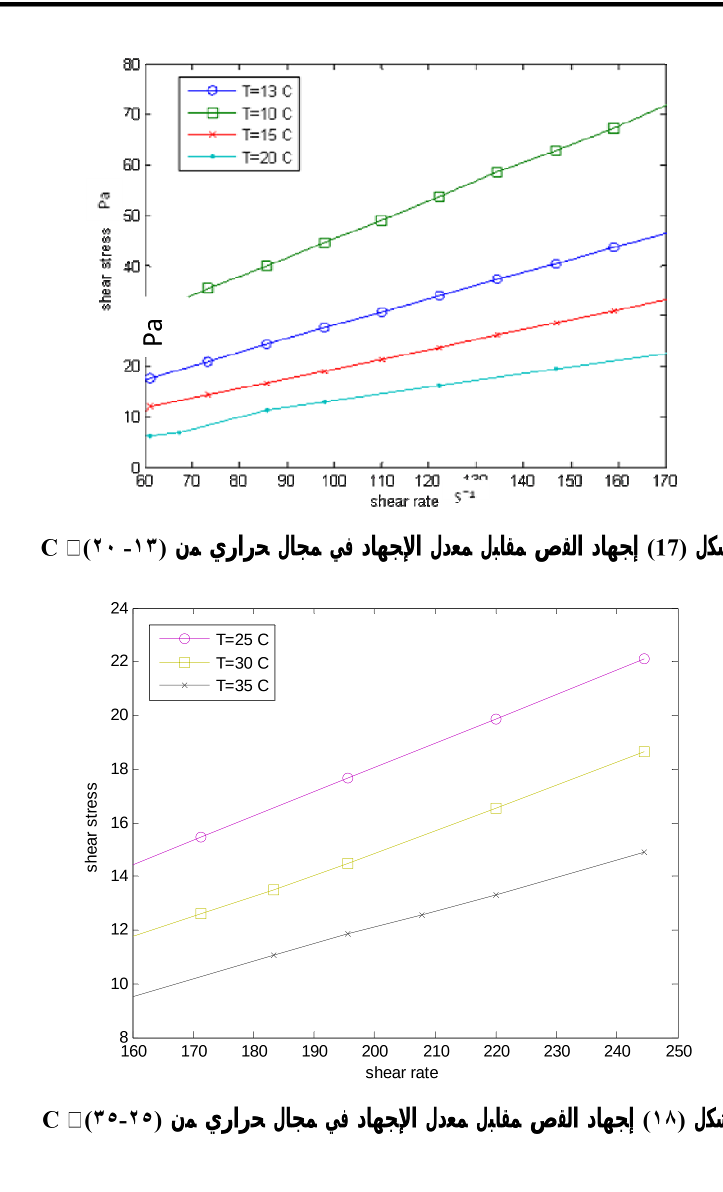
الشكل(15) المازج النفطي   الشكل(16) جهاز الريومتر برأسين في حمام مائي واحد

وقد تمت التجارب بدءاً من الدرجة ١٣°C وذلك باستخدام قطع من الثلج في الحمام المائي للريومتر، وانتهاء بالدرجة ٣٥°C مع استخدام سخان حراري مرفق مع الجهاز، وهي الدرجة القصوى التي يمكن أن يصلها النفط الخام السوري لأن الأنابيب مطمورة تحت الأرض.

النتائج:

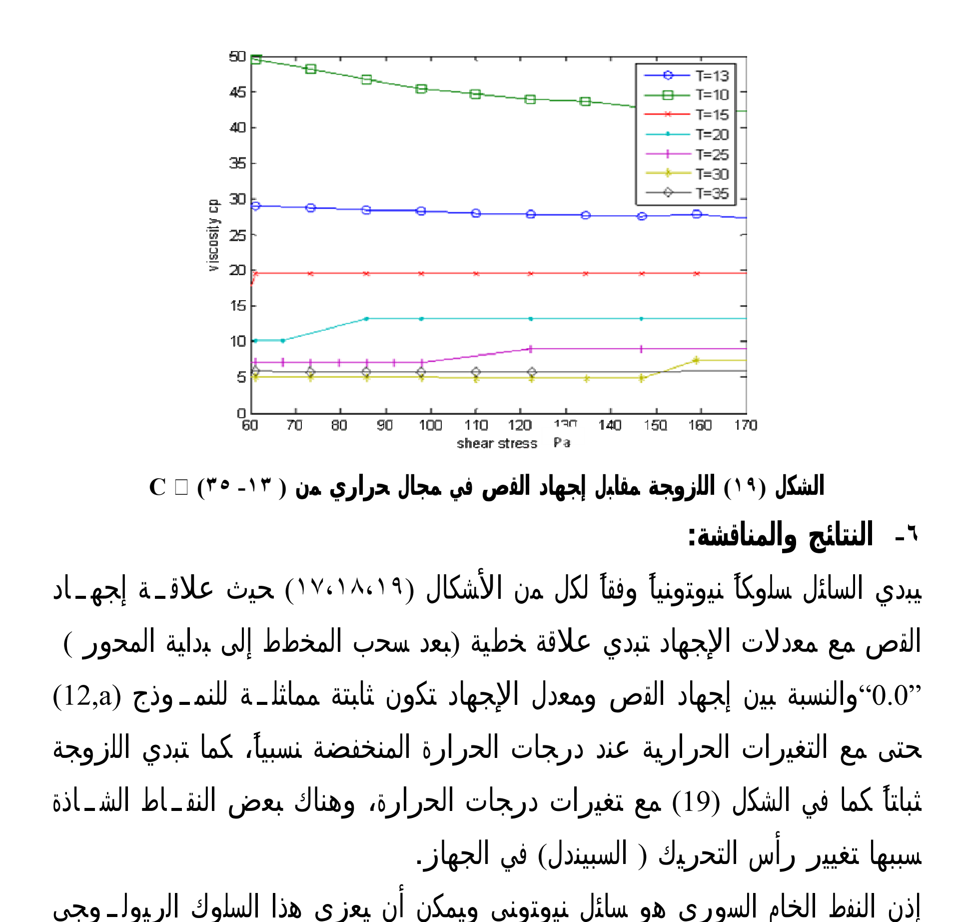
أظهرت نتائج التجارب أن النفط السوري هو سائل نيوتوني وفقاً للعينات كلّها التي تم إحضارها من محطة التجميع T2 أو من محطة التكرير، ووفق جميع الظروف من درجات الحرارة العالية أو المنخفضة وفي كلتا الحالتين (حالة المزج قبل وضع العينة للفحص أو في حالة عدم المزج) وتتضح النتائج في الشكل (17) والشكل (18).





الشكل (17) إجهاد القص مقابل معدل الإجهاد في مجال حراري من (١٣- ٢٠)□ C

الشكل (١٨) إجهاد القص مقابل معدل الإجهاد في مجال حراري من (٢٥-٣٥)□ C



الشكل (١٩) اللزوجة مقابل إجهاد القص في مجال حراري من (١٣- ٣٥) □ C

٦- النتائج والمنافشة:

يبدي السائل سلوكاً نيوتونياً وفقاً لكل من الأشكال (١٧،١٨،١٩) حيث علاقـة إجهـاد القص مع معدلات الإجهاد تبدي علاقة خطية (بعد سحب المخطط إلى بداية المحور "0.0") والنسبة بين إجهاد القص ومعدل الإجهاد تكون ثابتة مماثلـة للنمـوذج (12,a) حتى مع التغيرات الحرارية عند درجات الحرارة المنخفضة نسبياً، كما تبدي اللزوجة ثباتاً كما في الشكل (19) مع تغيرات درجات الحرارة، وهناك بعض النقـاط الشـاذة سببها تغيير رأس التحريك (السبيندل) في الجهاز.

إذن النفط الخام السوري هو سائل نيوتوني ويمكن أن يعزى هذا السلوك الريولـوجي إلى تشارك كل من محتوى النفط السوري من الإسفلت والمواد الشمعية والتي تعكـس تأثير الخواص الحرارية ومن ثم إجهادات القص المرافقة، وهنا لا يخضـع للنمـوذج السابق الذكر من حيث تقييم التآكل وفقاً لحالة السائل الـلا نيوتـوني حيـث السـائل اللانيوتوني يبدي إجهادات قص بعلاقة غير خطية مقابل معدل الإجهاد، وهنا تـؤدي دوراً في التأثير كإجهادات مضافة بتأثير السائل في جدران الأنابيب الناقلة [16] الأمر الذي يؤثر في تفاقم مشاكل التآكل.

على حين يكون التفسير الأمثل في اعتبار التآكل كتفاعل كهروكيميائي بين مكونـات النفط الخام والمعدن، وهذا ما أظهرته الدراسة الميتالورجية السابقة، حيث اتضح مـن الصور المجهريـة الإلكترونيـة "SEM" Scanning electron micrographs" مـع التحليل الطيفي الإلكتروني"EDS microanalysis " لمناطق التآكل وبالمطابقـة مـع التحليل الكيميائي الطيفي للنفط نستنتج الآتي:

• وجود نسب عالية من الأكسجين في مناطق التآكل "منطقة الحفر بما يتجاوز ٤٧% حيث يوجد الأكسجين بكمية كافية يؤدي إلى تشكل منتجات أكسيد الحديد FeO والتي تشكل طبقة من الحماية في البداية، ولكن مع وجود عامل لتكسر طبقة الحمايـة هـذه الكلوريدات أو عوامل الجريان يؤدي لتشكل خلايا فرق التركيز الأكسـجيني؛ حيـث يشير قانون فعل الكتلة إلى أنه حيث يكون محتوى الأكسجين عالياً فالتفاعل الكـاتودي يحدث تلقائياً، في حين يكون أقل احتمالاً مع المحتوى المنخفض للأكسجين. ومن ثـم فالمناطق ذات المحتوى الأكسوجيني الأقل لن تكون فعالة ككاتود، والتفاعل المسـيطر في مثل هذه الحالة يكون هو التفاعل الأنودي ويكون سلوك هذه المناطق كأنود ومـن ثم فالتآكل الحاصل سيكون نتيجة خلايا فرق التركيز الأكسجيني مـن حيـث وجـود مناطق فعالة وأخرى سلبية مجاورة إحداها تؤدي دور الأنود في حين تكون الأخـرى كاتوداً. ومشاكل التآكل الناجمة عن خلايا التركيز الأكسجيني تكـون خادعـة فإنهـا تتسبب بحدوث أذى وفشل كبير في نظام العمل مهما كانت مشكلة التآكل صغيرة ، في التحليل الطيفي الإلكتروني المفصل لمناطق الرواسب ومنتجات التآكل، يتبين وجـود تناسب طردي في بعض المناطق بين الأكسجين والحديد؛ ففي بعض المناطق حيـث توجد رواسب التآكل تقل نسبة الحديد والأكسجين كما ظهر سابقاً في التحليل الطيفـي المرافق للصور المجهرية الإلكترونية لمناطق نواتج التآكل؛ مما يدل علـى حـدوث تفاعلات الأكسدة وتشكل منتجات أكسيد الحديد FeO.

• وجود الكبريت "S" حيث إن محتوى النفط من الكبريت في حدود ٠.٢% وما فـوق يعد من العوامل الأكالة بالنسبة للفولاذ الكربوني والسبائكي المنخفض، ويكون التآكـل الكبريتي هو أقرب ما يكون إلى التآكل الناجم عن كبريت الهيدروجين [4]. وفي حـال تشكل طبقة سولفيدات الحديد تشكل عامل وقاية من التآكل للطبقات التـي تلـي هـذه الطبقة من السولفيدات على سطح المعدن والتي هي عبارة عن أكسيدات غير نشـطة يمكن أن تتأثر في بعض الأوساط كالمياه ذات PH المعتدل إذا وجدت بعض الأيونات الأكالة كالكوريدات "chloride (Cl-) ions" وهذا ماثبت وجوده في التحليل الكيميائي النفطي مما يؤدي إلى تكسر هذه الطبقة من السولفيدات ويزيد من النقـر الحاصـل، بالطبع فضلاً عن أكسيدات الحديد الناتجة عن عوامل الأكسـدة بواسـطة الأكسـجين الموجود في المياه.

• وجود نسب من الكلور Cl أيضاً في مناطق الحفـر " pitting " ذات الرسـوبيات النفطية مع وجود آثار الكالسيوم Ca.

• تشكل رواسب وقشور تآكل مثل كبريت الحديد FeS.

• The EDS microanalysis يظهر عناصر التآكـل الآتيـة Na, Cl, S, Mn, C, O, Ca, مما يجعل الفرصة مهيأة لإنتاج العديد من منتجات التآكـل مثـل MnS وFeS وFeO كما تكون هناك وفق هذا التحليل موجودات من الأملاح غير العضوية مثـل أملاح كلور المغنزيوم "$MgCl_2$" وكلور الكالسيوم " $CaCl_2$ "وكلور الصوديوم NaCl والتي يمكن لها أن تتهدرج بوجود الماء.

وإذا وجدت بعض الأيونـات الأكالـة كالكوريـدات "chloride (Cl-) ions"، هـذه الأيونات العدائية تصبح مركزة حين تجبر على الامتزاج في الوسط السـائل التآكـل الداخلي الذي يمكن أن يحدث في أنابيب النفط الخام، هذا التآكل معزو إلى نسبة عالية من الأملاح وثاني أكسيد الكربون (CO_2)، وهذا ما يفسره كل من التحليـل الطيفـي النفطي ويطابقه التحليل الطيفي لمنتجات التآكل.

الاستنتاجات والمقترحات:

تحدث الأكسدة مع وجود نسب ضيلة من الماء في النفط مما يؤدي إلى حدوث نقرات طفيفـة " pitting " على سطح المعدن وتتفاقم المشكلة مع وجود نسب من الكبريت والكلوريـدات لتسبب مشكلة تآكل نقري حاد ناجم عن خلايا فرق التركيز وبشكل خاص عنـد هـدم طبقـة أكسيدات الحديد أو كبريت الحديد والتي تشكل طبقة حماية في بدء التآكل وانهدام هذه الطبقات يؤدي إلى تآكل شديد ، ويمكن أن يفسر انهدام هذه الطبقات بكون النفط يمثـل سـائلاً غيـر نيوتوني حيث تؤدي إجهادات القص دوراً كبيراً في ذلك، أما مع الحالة النيوتونية كمـا فـي الحالة الدراسية لموضوع البحث هنا فيجب دراسة ثبات المستحلب ماء/ نفط عند الجريان، وبشكل خاص مع وجود مكونات من الكلوريدات والكالسيوم في السائل والتي تـؤدي في ظروف معينة إلى فصل المياه عن النفط ، فضلاً عن أن العامل المهم فـي ثبـات مستحلب ما هو وجود غشاء محيط بقطيرت الماء الممتزجة بالنفط، وثبات هذا الغشاء لمنع اندماج القطرات مع بعضها والترسب أسفل الأنبوب، ومن هنا يقتـرح دراسـة الطاقة اللازمة لكسر غشاء قطرات الماء ومقارنتها مع طاقة الجريان.

المراجع

1. CRAIG.H.L Jr., 1995- “Naphthenic acid corrosion in the refinery”, Corrosion/95, Paper No.333, Texas, NACE International,.

2. THIERRY. M,2000- “ CORROSION DE L’ACIER PAR DES PETROLES CONTENANT DES ACIDES NAPHTENIQUES” Thèse D.E.A. de l’Université des Sciences et Technologies de Lille

3. ZHANG.R.; GOPAL.M; and JEPSON.W.P., 1997- “Development of a Mechanistic Model for Predicting Corrosion Rate in Multiphase Oil/Water Flows”, Corrosion/1997, Paper No 601, (Houston, TX: NACE International,)

4. ١٠. NYBORG.R., 2002- “Overview of CO2 Corrosion Models for Wells and Pipelines”, CORROSION/2002, paper no. 233 (Houston, TX: NACE International,).

5. NESIC. S.; WANG. S.; CAI. J. and XIAO. Y., 2004- “Integrated CO2 Corrosion – Multiphase Flow Model”, NACE 2004, Paper No.04626, pp. 1-25,

6. HIGH. M. S.; WAGNER, J., and NATARAJAN, S., 2000- “Mechanistic Modeling of Mass Transfer in the Laminar Sublayer in Downhole Systems,” Corrosion/2000, Paper No. 62, (Houston, TX: NACE International.

7. NYBORG.R.; ANDERSON.P.; and NORDSVEEN.M.; 2000- “ Implementation of CO2 Corrosion Models in a Three-Phase Fluid Flow Model,” Corrosion/2000, Paper No. 48 (Houston, TX: NACE International)

8. CORDELL.J; and VANZANT.H, 2000-. “All about pigging”. Published by on-steam system Ltd, Cirencester, UK

9. CLARIDA. D.; JOHNSTON. J; MCCONNELL. M; and STRONG.R., 1997- “Corrosion and fouling experiences in crude units using low base-strength neutralizers”, Material Performance, Vol.36, No.7, P.46,

10. HERNÁNDEZ. S; NESIC. S, 2005- “Use of Artificial Neural Networks for Predicting Crude Oil Effect on CO2 Corrosion of Carbon Steels”, NACE publication, paper no 05554

11. KANE.R.D; and CAYARD.M.S;, 1999- “Understanding critical factors that influence refinery crude corrosiveness”, Material Performance, P.48.

12. PIEHL R.L.,1988- "Naphthenic acid corrosion in crude distillation units", Materials Performance, 27(1), 37.
13. PETER.K.W.H; BING .C. M; NICK R; and KAJ.H, 2003- "Rheology of crude oil at high pressure", AMERICAN LABORATORY
14. http://www.piggingassnppsa.com/Consultancy-Services.htm
15. pipetronix . Toronto, Canada. Quality Assurance System – Technical Specification, Detection & Analysis Specification for Magnescan HR M2 Tools
16. BENZIANE. M. M; LIAZID.A.; BOU-SAID. B.; BONNEAU.O, 2007- "Crude Oil Flow Modelling with the MPTT Model" , INSA de Lyon Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures UMR 5259.

تاريخ ورود البحث إلى مجلة جامعة دمشق:٢٠٠٨/٧/٧.